

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 9 月 18 日 (18.09.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/076686 A1(51) 国際特許分類⁷: C23C 22/53

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/02994

(22) 国際出願日: 2003 年 3 月 13 日 (13.03.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-70175 2002 年 3 月 14 日 (14.03.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ディップ
ソール株式会社 (DIPSOL CHEMICALS CO., LTD.)
[JP/JP]: 〒104-0061 東京都中央区銀座1丁目3番9号
Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井上 学
(INOUE, Manabu) [JP/JP]: 〒124-0025 東京都葛
飾区西新小岩3-8-10 ディップソール株式
会社 テクニカルセンター内 Tokyo (JP). 中島 亮
(NAKAJIMA, Ryo) [JP/JP]: 〒124-0025 東京都葛
飾区西新小岩3-8-10 ディップソール株式
会社 テクニカルセンター内 Tokyo (JP). 渡邊 和宏
(WATANABE, Kazuhiro) [JP/JP]: 〒124-0025 東京都
葛飾区西新小岩3-8-10 ディップソール株式会社 テクニカルセンター内 Tokyo (JP). 渡邊 公隆
(WATANABE, Kimitaka) [JP/JP]: 〒124-0025 東京都
葛飾区西新小岩3-8-10 ディップソール株式
会社 テクニカルセンター内 Tokyo (JP).(74) 代理人: 中村 稔, 外 (NAKAMURA, Minoru et al.): 〒
100-8355 東京都千代田区丸の内3丁目3番1号新
東京ビル Tokyo (JP).(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO,
NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU,
ZA, ZM, ZW.(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: TREATING SOLUTION FOR FORMING BLACK HEXAVALENT CHROMIUM-FREE CHEMICAL COATING ON
ZINC OR ZINC ALLOY PLATED SUBSTRATE, AND METHOD FOR FORMING BLACK HEXAVALENT CHROMIUM-FREE
CHEMICAL COATING ON ZINC OR ZINC ALLOY PLATED SUBSTRATE(54) 発明の名称: 亜鉛及び亜鉛合金めっき上に黒色の六価クロムフリー化成皮膜を形成するための処理溶液及び亜
鉛及び亜鉛合金めっき上に黒色の六価クロムフリー化成皮膜を形成する方法(57) Abstract: A treating solution for forming a black hexavalent chromium free chemical coating on a zinc or zinc alloy plated
substrate, characterized in that the molar ratio of a phosphate ion to trivalent chromium ($\text{NO}_3^-/\text{Cr}^{3+}$) is less than 0.5, the trivalent
chromium is present in the form of a water-soluble complex with a chelating agent, it contains a cobalt ion and/or a nickel ion, the
cobalt ion and/or the nickel ion is not precipitated through forming a sparingly soluble metal salt together with the chelating agent,
but is present stably therein, and it react with zinc when it is contacted with a zinc or zinc alloy plated substrate, to form a black
hexavalent chromium free chemical coating comprising zinc, chromium, cobalt ion and/or nickel, and the chelating agent on a zinc
or zinc alloy plated substrate. A black hexavalent chromium free chemical coating formed by the use of the treating agent for plating
on a zinc or zinc alloy plated substrate exhibits the corrosion resistance comparable, or superior to that of a conventional coating
containing hexavalent chromium.(57) 要約: 本発明は、亜鉛及び亜鉛合金めっき上に、従来の六価クロム含有皮膜と同等以上の耐食性を有する
黒色の六価クロムフリー化成皮膜を形成するための処理溶液を提供することを目的とする。本発明は、亜鉛及び
亜鉛合金めっき上に黒色の六価クロムフリー化成皮膜を形成するための処理溶液であって、硝酸イオンと三価クロ
ムのモル比 ($\text{NO}_3^-/\text{Cr}^{3+}$) が0.5未満であり、三価クロムがキレート剤との水溶性錯体の形態で存在し、コバルトイ
オン及び/又はニッケルイオンを含み、コバルトイオン及び/又はニッケルイオンがキレート剤と難溶性の金属塩を形
成して沈殿することなしに該処理溶液中に安定に存在し、亜鉛及び亜鉛合金めっきを該処理溶液に接触させたとき
に、亜鉛と反応して、亜鉛とクロムと、コバルト及び/又はニッケルと、キレート剤とを含む黒色の六価クロムフ
リー化成皮膜を亜鉛及び亜鉛合金めっき上に形成することを特徴とする前記処理溶液を提供する。

BEST AVAILABLE COPY

WO 03/076686 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

亜鉛及び亜鉛合金めっき上に黒色の六価クロムフリー化成皮膜を形成するための処理溶液及び亜鉛及び亜鉛合金めっき上に黒色の六価クロムフリー化成皮膜を形成する方法

技術分野

本発明は、亜鉛及び亜鉛合金めっき上に黒色の六価クロムフリー化成皮膜を形成するための処理溶液及び黒色の六価クロムフリー化成皮膜の形成方法に関するものである。

背景技術

金属表面の防食方法として亜鉛及び亜鉛合金めっきを行う方法があるが、めっき単独では耐食性が十分ではなく、めっき後六価クロムを含むクロム酸処理、いわゆるクロメート処理が産業界で広範囲に採用されている。しかしながら、近年、六価クロムが人体や環境に悪い影響を与える事が指摘され、六価クロムの使用を規制する動きが、活発になってきている。

その代替技術の一つとして三価クロムを使用した耐食性皮膜がある。例えば特公昭63-015991では、三価クロムとフッ化物、有機酸、無機酸、硫酸コバルトのような金属塩を混合して処理する方法が開示されている。しかし、この浴はフッ化物を使用しているため環境的に問題がある。また、特公平03-010714では、三価クロムと酸化剤、有機酸、無機酸、セリウム等の金属塩を混合して処理する方法が開示されている。この方法では、酸化剤及びセリウムを使用しているため三価クロムが酸化され六価クロムになる可能性がある。

また、特開平10-183364では、燐酸とMo, Cr^{3+} , Ti等々の金属塩と、

酸化剤を含む六価クロムフリーの耐食性処理が提案されている。この方法も酸化剤を多量に使用しているため、三価クロムが酸化され六価クロムになる可能性がある。

特開2000-54157では、燐とMo等の金属と三価クロムを含有し、フッ化物を含まない化成処理を提案している。しかし、当社で確認試験をした結果、満足できる耐食性を再現することができなかった。

更に、特開2000-509434では、三価クロム5~100g/Lと硝酸根、有機酸、コバルト等の金属塩を使用して処理する方法が開示されている。この方法では三価クロム濃度等が高く高温処理を行うため厚い皮膜ができ、良好な耐食性が得られるという利点はあるが、安定して緻密な皮膜を作成することが困難なため、安定した耐食性が得られない欠点がある。また処理浴中の三価クロム濃度が高く、有機酸も多量に使用しているため排水処理が困難であり、且つ処理後に生成するスラッジも膨大な量になる。処理液に六価クロムを使用しない事による環境メリットは認めたとしても、他方で大量の廃棄物を生み出すという新たな環境負荷を与えることにより重大な欠点がある。

更に、皮膜の外観は、無色もしくは干渉色外観しか得ることはできなかった。尚、亜鉛-ニッケル（皮膜中のNi%が8%以上）、亜鉛-鉄上の三価クロムの黒色化成皮膜に関しては、米国特許第5415702において燐酸系化合物と三価クロムの酸性水溶液にて処理する方法が提案されている。また、亜鉛-ニッケル（皮膜中のNi%が8%以上）三価クロムの干渉色化成皮膜に関しては、米国特許第5407749において、同じく燐化合物と三価クロムそしてハロゲン酸イオンを含む酸性水溶液にて処理する方法が示されている。

しかし、実際、生産されている亜鉛-ニッケル合金めっきのNi共析率は、8%を下回るものも多く、黒色外観を得るには、実用上問題がある。また、亜鉛-鉄合金めっきについては、十分な耐食性が得られていない。

この他に米国特許第 4 5 7 8 1 2 2 号には、低濃度の三価クロムと有機酸とニッケル等の金属塩で処理する方法が、米国特許第 5 3 6 8 6 5 5 号には、低濃度の三価クロムと有機酸で処理する方法が提案されている。しかし、これらの方法では、従来のクロメートに比較して耐食性が充分ではない。

本発明は、亜鉛及び亜鉛合金めっき上に、従来の六価クロム含有皮膜と同等以上の耐食性を有する黒色の六価クロムフリー化成皮膜を形成するための処理溶液を提供することを目的とする。

本発明は、又、黒色の六価クロムフリー化成皮膜の形成方法を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明は、基体上に亜鉛又は亜鉛合金めっきを析出させた後、低濃度の硝酸イオンとコバルトイオン及びニッケルイオンを含む特定組成の処理溶液を用いて、三価クロメート処理を行うことにより、上記課題を効率的に解決できるとの知見に基づいてなされたものである。

すなわち、本発明は、亜鉛及び亜鉛合金めっき上に黒色の六価クロムフリー化成皮膜を形成するための処理溶液であって、
硝酸イオンと三価クロムのモル比 ($\text{NO}_3^-/\text{Cr}^{3+}$) が 0.5 未満であり、
三価クロムがキレート剤との水溶性錯体の形態で存在し、
コバルトイオン及び/又はニッケルイオンを含み、
コバルトイオン及び/又はニッケルイオンがキレート剤と難溶性の金属塩を形成して沈殿することなしに該処理溶液中に安定に存在し、
亜鉛及び亜鉛合金めっきを該処理溶液に接触させたときに、亜鉛と反応して、亜鉛とクロムと、コバルト及び/又はニッケルと、キレート剤とを含む黒色の六価クロムフリー化成皮膜を亜鉛及び亜鉛合金めっき上に形成することを特徴とする前

記処理溶液を提供する。

更に、本発明は亜鉛及び亜鉛合金めっきを前記処理溶液に接触させることを特徴とする黒色の六価クロムフリー化成皮膜の形成方法を提供する。

本発明で用いる基体としては、鉄、ニッケル、銅などの各種金属、及びこれらの合金、あるいは亜鉛置換処理を施したアルミニウムなどの金属や合金の板状物、直方体、円柱、円筒、球状物など種々の形状のものが挙げられる。

上記基体は、常法により亜鉛及び亜鉛合金めっきが施される。基体上に亜鉛めっきを析出させるには、硫酸浴、アンモン浴、カリ浴などの酸性浴、アルカリソーシアン浴、アルカリシアン浴等のアルカリ浴のいずれでもよいが、アルカリソーシアンめっき浴 (Dipsol 株式会社製 NZ-98 浴) が好ましい。

また、亜鉛合金めっきとしては、亜鉛-鉄合金めっき、ニッケル共析率 5~20% の亜鉛-ニッケル合金めっき、亜鉛-コバルト合金めっき、錫-亜鉛合金めっき等が挙げられる。基体上に析出する亜鉛又は亜鉛合金めっきの厚みは任意とすることができるが、1 μ m 以上、好ましくは 5~25 μ m 厚とするのがよい。

本発明では、このようにして基体上に亜鉛又は亜鉛合金めっきを析出させた後、必要な場合には水洗、または水洗後、硝酸活性処理してから、本発明の黒色の六価クロムフリー化成皮膜を形成するための処理溶液に接触、例えば、この処理溶液を用いて浸漬処理を行う。

本発明の処理溶液において、三価クロムの供給源としては三価クロムを含むいずれのクロム化合物も使用することができるが、好ましくは、塩化クロム、硫酸クロム、硝酸クロム、燐酸クロム、酢酸クロム等の三価クロム塩を使用し、又はクロム酸や重クロム酸塩等の六価クロムを、還元剤にて三価に還元することもできる。特に好ましい三価クロムの供給源は燐酸クロム ($\text{Cr}(\text{H}_n\text{PO}_4)_{(3/(3-n))}$) である。上記三価クロムの供給源は、一種あるいは二種以上を使用することができる。処理溶液中の三価クロムの濃度に制限はない。排水処理性の観点からすると、でき

るだけ低濃度とするのが好ましいが、耐食性を考慮して、0.5～10g/L が好ましく、0.8～5g/L がもっとも好ましい濃度である。本発明においてこの低濃度範囲で三価クロムを用いると、排水処理、経済的にも有利である。

本発明の処理溶液は、硝酸イオンと三価のクロムのモル比 ($\text{NO}_3^-/\text{Cr}^{3+}$) が 0.5 未満の範囲、好ましくは 0.02～0.25 の範囲で硝酸イオンを含有する。好ましい硝酸イオン濃度としては、0.1～1g/L である。硝酸イオンの供給源としては、硝酸又はその塩が挙げられる。

本発明の処理溶液で用いるキレート剤としては、酒石酸、リンゴ酸等のヒドロキシカルボン酸、モノカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、クエン酸、アジピン酸等のジカルボン酸又はトリカルボン酸等の多価カルボン酸及びグリシン等のアミノカルボン酸等が挙げられる。又、キレート剤としてはこれらの酸あるいはその塩（例えばナトリウム、カリウム、アンモニウム等の塩）の一種又は二種以上を使用することができる。処理溶液中の濃度は、合計で 1～40g/L 含有させるのが好ましく、より好ましくは 5～35g/L である。

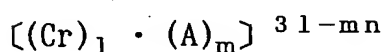
本発明の処理溶液中の三価クロムに対するキレート剤のモル比（キレート剤/ Cr^{3+} ）は、0.2～4 であるのが好ましく、さらに好ましくは 1～4 である。

本発明の処理溶液は、コバルトイオン及び/又はニッケルイオンを含有する。コバルトイオン及びニッケルイオンの供給源としては、これらの金属を含むいずれの金属化合物も使用することができる。これらの金属化合物は一種又は二種以上を使用してもよいが、好ましくはコバルト及びニッケルの金属塩を各一種以上使用する。処理溶液中の濃度は、合計で 0.1～2g/L 含有させるのが好ましく、より好ましくは 0.5～1.5g/L である。

さらに、本発明の処理溶液は、1 から 6 価の金属イオン、例えば珪素、鉄、チタン、ジルコニウム、タングステン、バナジウム、モリブデン、ストロンチウム、ニオブ、タンタル、マンガン、カルシウム、バリウム、マグネシウム、アルミニ

ウム等の金属イオンを含有してもよい。上記金属イオンを一種又は二種以上、本発明の処理溶液に加えてもよい。又、上記金属イオンの供給源としては、上記金属を含むいずれの金属化合物も使用することができるが、好ましくは、硝酸塩、硫酸塩、塩化塩を使用する。上記金属化合物は一種又は二種以上を使用してもよい。処理溶液中の濃度は、合計で 0.05~3.0g/L が好ましく、より好ましくは 0.1~2.0g/L である。

処理溶液中、三価クロムとシュウ酸等のキレート剤は下記一般式の構造を有するものと推察される安定な水溶性錯体を形成して存在し、コバルト等の金属イオンは、キレート剤と難溶性の金属塩を形成して沈殿することなしに、安定に存在する必要がある。



(式中、A はキレート剤、n はキレート剤の価数を表す。)

例えば、上記の安定なクロム錯体が形成されない場合、または、過剰のシュウ酸イオン等のキレート剤を処理溶液中に含有する場合は、コバルト等の金属イオンが、処理溶液中のフリーのキレート剤と反応し、難溶性の沈殿を生じる。その結果、耐食性の良い化成皮膜を得ることはできない。

良好な黒色皮膜を得るためには、三価クロムとキレート剤とのモル比 (m/l) は 0.2~4 の範囲であるのが好ましい。

また、前記処理溶液に燐酸イオンを添加することにより、さらに良好な黒色外観を得ることができる。燐酸イオンの供給源としては、燐酸、亜燐酸等の燐の酸素酸及びそれらの塩が挙げられる。これらは一種又は二種以上を使用してもよい。燐酸イオンの濃度は 0.1~50g/L であるのが好ましく、より好ましくは 5~25g/L である。

更に前記処理溶液に、硫酸イオン、ハロゲンイオン及び/又はホウ酸イオンを添加してもよい。これらのイオンの供給源としては、硫酸、塩酸、ホウ酸及びそれらの無機塩等が挙げられる。これらの無機酸イオンの濃度は、合計で 1~50g/L であるのが好ましく、より好ましくは 1~20g/L である。

本発明の処理溶液の pH は 0.5~4 であるのが好ましく、より好ましくは 2~3 である。この範囲に pH を調整するために、前記無機酸イオンを用いてもよく、又水酸化アルカリ、アンモニア水などのアルカリ剤を用いてもよい。

本発明で用いる処理溶液における上記成分の残分は水である。

亜鉛及び亜鉛合金めっきを本発明の前記処理溶液に接触させた場合、以下において推察されるように亜鉛と反応して、黒色の六価クロムフリー化成皮膜を亜鉛及び亜鉛合金めっき上に形成する。

本発明の亜鉛及び亜鉛合金めっきを前記処理溶液に接触させる方法としては、上記処理溶液に亜鉛及び亜鉛合金めっきした物を浸漬するのが一般的である。例えば 10~80℃、より好ましくは 40~60℃の液温で 5~600 秒間浸漬するのが好ましく、より好ましくは 30~120 秒間浸漬する。

なお、表面を活性化するために、クロメート処理前に被処理物を希硝酸溶液に浸漬させてもよい。

上記以外の条件や処理操作は、従来のクロメート処理方法に準じて行うことができる。

さらに、クロメート処理した皮膜をエージング（加熱）処理することにより、皮膜の耐食性をさらに改善することができる。特に、亜鉛-ニッケル合金めっきでの効果が高い。エージング処理の条件は、100~250℃で 10~300 分間である。好ましくは、150~200℃で 10~300 分間である。さらに好ましくは、200℃で 4 時間エージング処理を行う。

また、本発明の黒色の六価クロムフリー化成皮膜上にオーバーコート処理を施

すことにより、更に耐食性を向上させることが出来、より耐食性を持たせるには、大変有効な手段である。例えば、まず、亜鉛及び亜鉛合金めっき上に上記三価クロメート処理を行い、水洗後オーバーコート処理液で浸漬処理又は電解処理した後、乾燥する。また、三価クロメート処理乾燥後、新たにオーバーコート処理液で浸漬処理又は電解処理した後、乾燥することも出来る。ここで、オーバーコートとは、珪酸塩、磷酸塩等の無機皮膜は勿論の事、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、メタクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリアセタール、フッ素樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂等の有機皮膜も有効である。

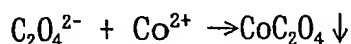
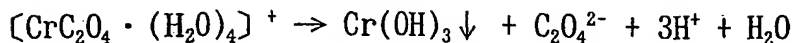
このようなオーバーコートを施すためのオーバーコート処理液としては、例えば、ディップソール（株）製のディップコートW、CC445などを用いることができる。オーバーコート皮膜の厚みは任意とすることができるが、 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ とするのがよい。

皮膜形成の反応機構：

本発明の黒色の六価クロムフリー化成皮膜形成の反応機構は次のように推察できる。

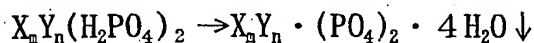
- ① 水素イオンと硝酸のような酸化剤の働きによるメッキ皮膜からの Zn、Fe、Ni 等の溶解反応及びめっき表界への亜鉛等の金属イオンの供給と沈着物の再溶解反応。
- ② それに伴う被メッキ界面での水素イオンの消費と pH の上昇。
$$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-}, 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow 2\text{H}, 2\text{H} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \quad (\text{pH 上昇})$$
- ③ pH 上昇に伴うキレート剤の安定度の低下と Cr 水酸化物の生成・沈着、及び余剰のシュウ酸の生成と供給。
- ④ 余剰のキレート剤浴中金属イオンの反応による、不溶性金属塩の生成・沈着。

例えば、キレート剤がシュウ酸、金属がコバルトの場合：



- ⑤ 浴中の燐酸等の陰イオンとめっき皮膜から溶出した亜鉛、Fe、Ni等の金属イオンもしくは浴中に添加されたNi、Co、Feとの反応による不溶性金属塩の生成、吸着および亜鉛めっき被膜上での、めっき皮膜溶解時に生成するその他の不溶性物質の沈着。

例えば、浴中に燐酸イオンが添加された場合：



M+n=3、X,Y：亜鉛、鉄、ニッケル、マンガン等の金属イオン

- ⑥ これらの反応の繰り返しにより、化成皮膜が成長する。

ここで、黒色化成皮膜は、③、④そして⑤の複合皮膜になっていると思われる。

硝酸イオン濃度が、適当な濃度範囲 (0.1g/L-1g/L) においては、⑤の物質の再溶解反応が抑えられ、⑤の不溶性物質が皮膜に取り込まれ、黒色外観を呈すると考えられる。

発明を実施するための最良の形態

(実施例1～6)

ディップソール (株) 製 NZ-98 浴を使用し、鋼板にジンケート亜鉛めっきを厚さ 8μm 施したものを、表1に示す三価クロメート処理液に浸漬した。

表 1

実施例	1	2	3	4	5	6
Cr^{3+} (g/L)	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	2
NO_3^- (g/L)	0.2	0.4	0.1	0.4	0.6	0.4
$\text{NO}_3^- / \text{Cr}^{3+}$ のモル比	0.04	0.07	0.02	0.07	0.11	0.17
PO_4^{3-} (g/L)	12	12	0	15	12	12
SO_4^{2-} (g/L)	15	0	0	2	0	2
Cl^- (g/L)	10	10	10	0	15	0
シュウ酸 (g/L)	15	15	7	0	0	0
マロン酸 (g/L)	0	0	7	15	12	12
コハク酸 (g/L)	0	10	20	0	0	0
アジピン酸 (g/L)	0	0	0	20	0	0
キレート剤/ Cr^{3+} のモル比	2.0	3.0	3.7	3.4	1.4	1.4
Co (g/L)	1	1.5	0.5	1	1	1
Ni (g/L)	0.1	0	1.0	0	0.3	0.5
その他の金属塩	Si	Si	Ti	Si	Si	Si
処理液の pH	2.3	2.3	2.3	2.4	2.6	2.5
処理温度 (°C)	50	50	60	50	40	30
処理時間 (秒)	30	60	120	60	60	60

表中、 Cr^{3+} は塩化クロム（実施例 1、2、3、5）、燐酸クロム（実施例 4、6）、硝酸クロム（実施例 5）を使用した。 NO_3^- は、 HNO_3 （実施例 1、2、3）、 NaNO_3 （実施例 4、6）を添加するか、硝酸クロム（実施例 5）で調整した。他に、 SO_4^{2-} は Na_2SO_4 で、 PO_4^{3-} は NaH_2PO_4 として添加した。又、残部は水である。Co、Ni 等の

金属塩は、硫酸塩（実施例 1、4、6）、塩素塩（実施例 2、3、5）を使用した。Si はコロイダルシリカを使用し、Ti は三塩化チタンを使用した。Co、Ni 以外の金属イオン濃度は 1g/L とした。pH 調整は NaOH で行なった。

（実施例 7～10）

鋼板にアルカリ亜鉛ニッケル (Ni% : 5～15%) または亜鉛鉄合金めっき (Fe% : 0.3～2.0%) を厚さ 8 μ m 施したものを、表 2 に示す三価クロメート処理液に浸漬した。

表 2

実施例	7	8	9	10
Cr^{3+} (g/L)	4.5	4.5	4.5	4.5
NO_3^- (g/L)	0.6	0.4	0.2	0.4
$\text{NO}_3^- / \text{Cr}^{3+}$	0.11	0.07	0.04	0.07
PO_4^{3-} (g/L)	12	12	12	15
SO_4^{2-} (g/L)	10	0	15	2
Cl^- (g/L)	0	10	0	0
シュウ酸 (g/L)	15	7	15	15
マロン酸 (g/L)	0	7	0	0
コハク酸 (g/L)	10	0	0	0
アジピン酸 (g/L)	0	0	0	20
キレート剤/ Cr^{3+} のモル比	3.0	1.7	2.0	3.7
Co (g/L)	1	1	1	1
Ni (g/L)	0.3	0	0.1	0
その他の金属塩	Si	Si	Si	Si
処理液の pH	2.6	2.0	2.3	2.5
処理温度 (°C)	35	50	50	40
処理時間 (秒)	60	60	60	60
めっき共析率 (%)	Zn-Ni 6.5	Zn-Ni 15	Zn-Fe 0.5	Zn-Fe 2.0

表中、 Cr^{3+} は塩化クロム（実施例 8）、燐酸クロム（実施例 7、9、10）を使用した。

NO_3^- は、 HNO_3 （実施例 8）、 NaNO_3 （実施例 7、9、10）を添加して調整した。

他に、 SO_4^{2-} は Na_2SO_4 で、 PO_4^{3-} は NaH_2PO_4 として添加した。又、残部は水である。Co、Ni等の金属塩は、硫酸塩（実施例7、9）、塩素塩（実施例8）、を使用した。Siはコロイダルシリカを使用し、その濃度は1g/Lとした。pH調整はNaOHで行なった。

（実施例11～14）

実施例1、8及び9の三価クロメート処理後、オーバーコート処理を行った。オーバーコート処理条件を表3に示す。

表3

実施例	11	12	13	14
三価クロメート処理	実施例1	実施例8	実施例9	実施例9
オーバーコートの種類	珪酸塩系 無機皮膜	珪酸塩系 無機皮膜	ポリウレタン 系有機皮膜	メタクリル樹 脂系有機皮膜
処理濃度	200mL/L	200mL/L	100mL/L	原液使用
処理条件	45°C-45秒	45°C-45秒	25°C-60秒	25°C-60秒
薬品銘柄	ディップソー ル(株)製 CC445	ディップソー ル(株)製 CC445	第一工業製薬 (株)製 スーパーフレックス R3000	ディップソー ル(株)製 ディップコー トW

（比較例1）

比較例として鋼板に8μm亜鉛めっきを施したものに六価クロメート処理を行った。

六価クロメートはディップソール(株)製 ZB-535A (200mL/L)、ZB-535B(10mL/L)を使用した。

(比較例 2)

比較例として鋼板に 8 μ m 亜鉛めっきを施したものに下記の組成で三価クロメート処理を行った。

Cr(NO₃)₃ 15g/L (Cr³⁺として 3.3g/L)

NaNO₃ 10g/L

シュウ酸 10g/L

pH 2.0

(但し、処理条件は 30°C-40 秒で行った。)

(比較例 3)

鋼板に 8 μ m 亜鉛めっきを施したものに特開 2000-509434 の実施例 3 に記載された下記の組成で三価クロメートを行った。

CrCl₃ · 6H₂O 50g/L (Cr³⁺として 9.8g/L)

Co(NO₃)₂ 3g/L (Co として 0.6g/L)

NaNO₃ 100g/L

マロン酸 31.2g/L

pH 2.0

(但し、処理条件は 30°C-40 秒で行った。)

工程：

なお、上記処理工程は以下の通りである。

めっき → 水洗 → 硝酸活性 → 水洗 → クロメート処理 → 水洗 → (オーバーコート処理)¹ → 乾燥² → (熱処理)³

注 1：オーバーコート処理を行う時のみ

注 2：乾燥は 60~80°C-10 分

注 3：加熱耐食性の試験をする場合に 200°C-2 時間処理する。

塩水噴霧試験：

実施例 1 ～ 1 4 及び比較例 1 ～ 3 で得られた亜鉛めっきの外観及び塩水噴霧試験 (J I S - Z - 2 3 7 1) 結果をまとめて表 4 に示す。

表 4 に示されるように、実施例 1 ～ 1 0 の皮膜は比較例 1 ～ 3 のクロメート皮膜と比較しほぼ同等以上の耐食性が得られた。また、実施例 1 1 ～ 1 4 のオーバーコート処理した皮膜は、特に赤錆までの時間で従来のクロメートより良い耐食性結果が得られた。

表 4 塩水噴霧試験結果 (J I S - Z - 2 3 7 1)

実施例	皮膜の外観	耐食性	加熱耐食性
		5 % 白錆 / 赤錆発生時間 (Hrs)	5 % 白錆発生時間 (Hrs)
1	黒色	120/600	240
2	黒色	72/500	240
3	黒色	72/400	120
4	黒色	96/500	240
5	黒色	120/500	240
6	黒色	120/500	240
7	黒色	120/800	240
8	黒色	120/1500	240
9	黒色	240/1000	240
1 0	黒色	240/1000	240
1 1	黒色	240/1000	
1 2	黒色	300/2000	
1 3	黒色	300/1200	
1 4	黒色	300/1200	
比較例 1	黒色	120/500	12
比較例 2	薄い青色	24/250	24
比較例 3	干渉色	72/300	48

産業上の利用の可能性

本発明によれば、亜鉛及び亜鉛合金めっき上に直接黒色の六価クロムフリー化成皮膜を生成することができる。この方法により得られためっき物は、亜鉛及び亜鉛合金めっき自体の耐食性に加え、更に三価クロメート皮膜の有する、優れた耐食性を合わせもつ。さらに、三価クロムが低濃度であるため、排水処理に有利であり、経済的にも優れる。めっき上に直接三価クロメート生成することにより得られる皮膜は、耐食性、耐塩水性及び耐熱性が従来の六価クロメートと同等もしくはそれ以上であり、かつ黒色外観を呈するため、今後いろいろな分野で幅広く利用されることが期待できる。

請求の範囲

1. 亜鉛及び亜鉛合金めっき上に黒色の六価クロムフリー化成皮膜を形成するための処理溶液であって、
硝酸イオンと三価クロムのモル比 ($\text{NO}_3^-/\text{Cr}^{3+}$) が 0.5 未満であり、
三価クロムがキレート剤との水溶性錯体の形態で存在し、
コバルトイオン及び/又はニッケルイオンを含み、
コバルトイオン及び/又はニッケルイオンがキレート剤と難溶性の金属塩を形成して沈殿することなしに該処理溶液中に安定に存在し、
亜鉛及び亜鉛合金めっきを該処理溶液に接触させたときに、亜鉛と反応して、亜鉛とクロムと、コバルト及び/又はニッケルと、キレート剤とを含む黒色の六価クロムフリー化成皮膜を亜鉛及び亜鉛合金めっき上に形成することを特徴とする前記処理溶液。

2. 前記三価クロムの濃度が 0.5~10g/L であり、
キレート剤と三価クロムのモル比 (キレート剤/ Cr^{3+}) が 0.2~4 である請求の範囲第 1 項に記載の前記処理溶液。

3. 前記三価クロムの供給源が燐酸クロム ($\text{Cr}(\text{H}_n\text{PO}_4)_{(3/(3-n))}$) である請求の範囲第 1 項又は第 2 項に記載の処理溶液。

4. 前記キレート剤がモノカルボン酸、ジカルボン酸、トリカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、アミノカルボン酸及びそれらの塩からなる群から選択される 1 種以上である請求の範囲第 1 項から第 3 項のいずれか一項に記載の処理溶液。

5. 前記キレート剤がシュウ酸、マロン酸、コハク酸及びそれらの塩からなる群から選択される1種以上である請求の範囲第1項から第4項のいずれか一項に記載の処理溶液。

6. 更に、珪素、鉄、チタン、ジルコニウム、タングステン、バナジウム、モリブデン、ストロンチウム、ニオブ、タンタル、マンガン、カルシウム、バリウム、マグネシウム及びアルミニウムからなる群から選択される1種以上の金属イオンを含有する請求の範囲第1項から第5項のいずれか一項に記載の処理溶液。

7. 前記処理溶液中の硝酸イオンの濃度が0.1~1g/Lである請求の範囲第1項から第6項のいずれか一項に記載の処理溶液。

8. 更に、燐酸イオンを含有する請求の範囲第1項から第7項のいずれか一項に記載の処理溶液。

9. 更に、硫酸イオン、ハロゲンイオン及びホウ酸イオンからなる群から選択される1種以上を含有する請求の範囲第1項から第8項のいずれか一項に記載の処理溶液。

10. 亜鉛及び亜鉛合金めっきを請求の範囲第1項から第9項のいずれか一項に記載の処理溶液に接触させる工程を含むことを特徴とする黒色六価クロムフリー化成皮膜の形成方法。

11. 更に、黒色六価クロムフリー化成皮膜を 100～250℃で 30～300 分間エージング処理する工程を含む請求の範囲第 10 項に記載の形成方法。

12. 前記エージング処理工程を 200℃で 60～300 分間行う請求の範囲第 11 項に記載の形成方法。

13. 請求の範囲第 10 項から第 12 項のいずれか一項に記載の方法により形成した黒色六価クロムフリー化成皮膜上に、更にオーバーコート処理を施すことを特徴とする亜鉛及び亜鉛合金めっきの防錆方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02994

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C23C22/53

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C23C22/53

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-69660 A (Nihon Parkerizing Co., Ltd.), 08 March, 2002 (08.03.02), (Family: none)	1-13
A	JP 2001-107273 A (Okuno Chemical Industries Co., Ltd.), 17 April, 2001 (17.04.01), (Family: none)	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 10 June, 2003 (10.06.03)	Date of mailing of the international search report 24 June, 2003 (24.06.03)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C 22/53

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C 22/53

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-69660 A (日本パーカライジング株式会社) 2002.03.08 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2001-107273 A (奥野製薬工業株式会社) 2001.04.17 (ファミリーなし)	1-13

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.06.03

国際調査報告の発送日

24.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木正紀



4E

8520

電話番号 03-3581-1101 内線 3424